

## 二次元 XAFS 法による銅酸化物高温超伝導体の電子状態の深さ分解解析 Layer resolved analysis of high- $T_c$ cuprate conduction band by 2D-XAFS

<sup>123</sup> 松井文彦、<sup>3</sup> 松下智裕、<sup>1</sup> 酒井智香子、<sup>1</sup> 加藤有香子、<sup>1</sup> 稲地加那子、<sup>3</sup> 郭 方准、<sup>123</sup> 大門 寛  
Fumihiko Matsui<sup>123</sup>, Tomohiro Matsushita<sup>3</sup>, Chikako Sakai<sup>1</sup>,  
Yukako Kato<sup>1</sup>, Kanako Inaji<sup>1</sup>, Fang Zhun Guo<sup>3</sup>, Hiroshi Daimon<sup>123</sup>

<sup>1</sup> 奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科、<sup>2</sup>CREST-JST、<sup>3</sup>JASRI/SPring-8  
<sup>1</sup>Nara Institute of Science and Technology, <sup>2</sup>CREST-JST, <sup>3</sup>JASRI/SPring-8

Auger 電子強度の出射角度依存性から深さ方向の組成や電子情報を引き出すことができる「深さ分解 XAFS 法」を開発した。本手法では結晶表面の結晶性を確認し、場所ごとの電子状態の深さ分析を原子レベルで行うことができる。本研究では高温超伝導体 (Bi2212) の表面に適応し、深さ分解 Cu L 吸収端 XAFS スペクトルから表面でのホール濃度の深さ依存性について調べた。

“Depth resolved XAFS method” for analysis of composition and electronic structure based on the measurement of emission angle and photon energy dependence of Auger electron intensity has been developed. The crystal surface quality and the electronic structure in depth direction can be analyzed by the Auger electron diffraction pattern from each point. Here we report the application of the present method to the analysis of the hole density at the surface of high  $T_c$  superconductor (Bi2212) by the depth resolved Cu L-edge XAFS measurement.

### 背景と目的

銅酸化物高温超伝導体はドーパントによるキャリア量と格子歪みの制御により転移点が変わることが知られており、超伝導発現機構の解明と更なる高温の転移点を持つ物質の探索が続けられている。他方、最近の表面科学の発展により、原子レベルでの人工格子の構築とその表面の化学的修飾、高分解能光電子分光による電子状態の観察が可能になった。しかし、こうした有望なボトムアップ技術に欠かせない原子・電子構造の深さ情報を直接的に原子層分解能で解析する手段はこれ

までなかった。

我々はこれまで二次元光電子分光装置を立ち上げ、「原子立体写真法」や「サイト選択的な深さ分解 XAFS 法」を開発してきた。「原子立体写真法」は「SPring-8 発」の表面におけるナノ構造体の三次元原子構造を直接観察できる手法である。この手法では、SPring-8 BL25SU の円偏光軟 X 線による各原子種の光電子放出角度分布 (PIAD) から原子配置の「立体写真」を得る。PIAD 中に現れる前方散乱ピークが周囲の「原子像」、そのピーク位置のシフト (円二色性) が「視差角」に対応する。

一方、通常の X-ray absorption fine structure: XAFS(X 線吸収微細構造)は元素選択的な電子構造(伝導帯)を解析する有力な手法であるが、異なるサイトの原子を選別することは困難である。我々の「深さ分解 XAFS 法」は Auger 電子強度の出射角度依存性や前方散乱ピークのサイト選択性から深さ方向の組成や電子情報を引き出すことができる。特にこれまでの他のグループの試みと異なるのは、試料表面上で回折パターンを観測し、表面の結晶性を調べ、それぞれの場所で深さ分解解析を行うことができる点である。

本研究の目的は高温超伝導体  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  (Bi2212 Fig. 1) の電子状態(伝導帯)の深さ方向の解析手法の確立とその応用研究である。制御されたホール・電子ドーピングが表面でどのような電子状態として反映されるか原子レベルで明らかになれば、これまでマクロの手法で構成のできない新たな組成の超伝導体を表面に構築する重要な指針となる。

## 実験

Bi2212 単結晶試料(数  $\text{mm}^2$ )は劈開後しばらく大気中に放置されていたものと直ちに真空中に導入したものの二つを用意した。加熱

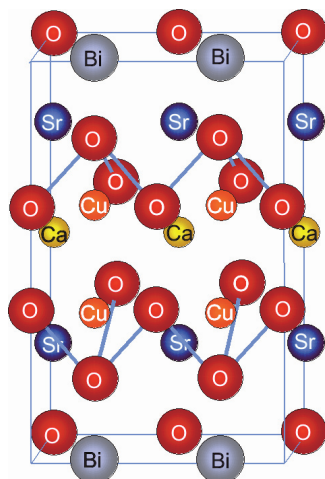


Fig. 1 Structure model of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ .

処理などは一切していない。試料上の光スポットは約  $300 \times 500 \mu\text{m}^2$  である。分析器の取込角は  $\pm 60^\circ$ 。一つの Auger 電子角度分布の測定時間は数十秒。十分ほどですべての出射角の XAFS スペクトルが取得できる。

## 結果および考察

Figure 2 は分析器に試料表面を正対させて測定した Cu LMM Auger 電子放出角度分布である。劣化した試料表面のパターン a では回折の信号強度が弱いのにに対し、劈開直後の試料 b では良好な結晶性を反映し、八方向に明瞭な菊池バンドが観測できる。試料表面の各場所の状態を回折像で確認することができる。

光エネルギーを掃引しながら Auger 放出強度を測定すると Auger 電子収量型の X 線吸収測定ができる。Figure 3 は XAFS スペクトルの場所依存性である。932 eV の吸収ピーク強度は結晶性に敏感であることが分かった。

そこで、表面の電子状態の深さ方向の情報を得るために試料を分析器に対し  $45^\circ$  回転し、 $0^\circ$  から  $90^\circ$  までの出射角依存性を測定した。結晶性の良好な試料表面からの XAFS スペクトルには角度依存性がまったく見られなかったものの、回折パターンの質の悪い場

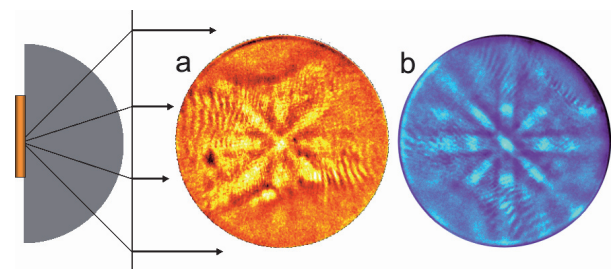


Fig. 2 Cu LMM Auger electron intensity angular distribution patterns from Bi2212 surface with different surface quality. Center and periphery of the pattern correspond to the polar angle of  $0^\circ$  and  $60^\circ$  from the surface normal.

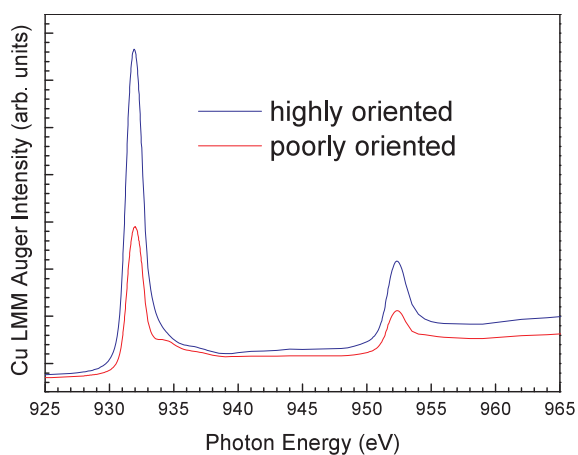


Fig. 3 Cu L edge X-ray absorption fine structure (XAFS) spectra from Bi2212 surface. Main peak intensity at 932 eV ( $L_3$ ) and 952 eV ( $L_2$ ) are sensitive to the surface quality.

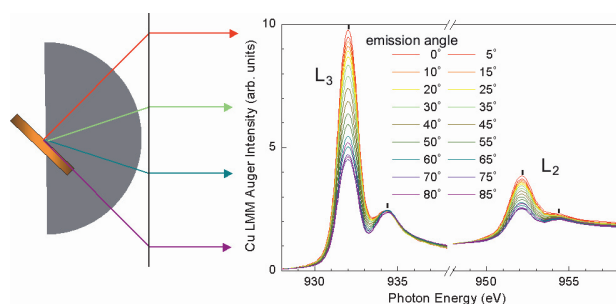


Fig. 4 Emission angle dependence of Cu L edge XAFS spectra from Bi2212 surface. Main peak intensity at 932 eV ( $L_3$ ) and 952 eV ( $L_2$ ) decrease as the bulk sensitivity increases.

所からの場合、Fig. 4 に示すように 932 eV のピーク強度に大きな角度依存性が観測された。電子の平均自由行程 (約 2 nm) を考慮すると 0° 出射のスペクトルは試料内部 (2-3 単位層) から、80° 出射のスペクトルはほぼ表面の状態を反映していることがわかる。Cu  $dx^2-y^2$  に帰属されている 932 eV のピーク強度の角度依存性は、表面から酸素原子が放出され表面近傍のホール濃度が減少するためと考えられる。

#### 今後の課題

二次元分析器を用いて Cu、Bi、Sr、Ca、O

の各内殻準位からの立体原子写真を撮影した。これらのデータを用いることで新たにドーパされた未知の原子のサイトを決定することができる、と考えている。またアルカリ金属などで表面からキャリアドーパの制御が可能である。そうした場合の電子状態の深さ依存性を今回開発中の手法で解析を行えば、超伝導体のみならず様々な新規電子物性の人工薄膜を表面に構築する重要な指針となる。

#### 参考文献

- [1] 原子立体写真法の原理：H. Daimon, Phys. Rev. Lett. **86** (2001) 2034-2037.
- [2] 原子立体写真法の最新の成果：F. Matsui et al. Appl. Phys. Lett. **85** (2004) 3737-3739. 松井文彦 et al. 応用物理 **73** (2004) 599-604, 表面科学 **26** (2005) 746-751、化学と工業 **58** (2005) 1057-1069.
- [3] 原子立体写真法の化合物・薄膜への適応：F. Z. Guo et al. J. Appl. Phys. **99**, 024907 (2006). K. Kataoka et al. Surf. Rev. Lett. **13** (2006) 209-214
- [4] 二次元分析器を用いたサイト選択的な電子状態解析：F. Matsui et al. J. Phys. Soc. Jpn, **76** (2007) 013705.
- [5] 本研究は日本物理学会年会 2007.03(C. Sakai et al.) などにて発表予定.